

丙烯酸/环氧树脂自分层的研究

王胜龙¹, 汤黎容¹, 杨名亮³, 叶章基^{1,2}

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所厦门分部 福建 厦门 361101;
 2. 海洋腐蚀与防护重点实验室 福建 厦门 361101;
 3. 厦门双瑞船舶涂料有限公司 福建 厦门 361101)

摘要: 本文采用溶解匹配法测定聚合物的溶解度参数; 通过 FTIR-ATR、SEM、EMAX 能谱等手段表征了合成有机硅丙烯酸树脂与环氧树脂的自分层情况; 同时还研究了自分层清漆在环氧底漆上的附着力。结果表明树脂间溶解度参数差为 1.7 以上时, 涂层可形成自分层, 且自分层清漆涂层附着力达 2 MPa 以上。

关键词: 有机硅丙烯酸树脂; 溶解度参数; 自分层; FTIR-ATR

中图分类号: TQ 637.2 文献标识码: A

Research of Acrylic/Epoxy Resin Self-stratification

WANG Sheng-long¹, TANG Ling-rong¹, YANG Ming-liang³, YE Zhang-ji^{1,2}

(1. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material research Institute, Xiamen 361101, China;
 2. Science and Technology on Marine Corrosion and Protection Laboratory, Xiamen 361101, China;
 3. Xiamen Sunrui Ship Coatings Co., LTD, Xiamen 361101, China)

Abstract: Hansen solubility parameters of polymers are tested by dissolved matching method and self-stratification of acrylic/epoxy were characterized by means of FTIR-ATR, SEM and EMAX-EDS. Adhesion strength of self-stratifying varnish coatings on epoxy primer also studied. Results show that the self-stratifying coatings forms when the difference $\Delta\delta$ of acrylic and epoxy Hansen solubility parameters is more than 1.7, and the adhesion strength on epoxy primer is 2.0MPa above.

Keywords: silicone acrylic resin; solubility parameter; self-stratification; FTIR-ATR

复合涂层由于上下面功能的不同需要, 材料组分则不同, 理化性能也各异, 此种涂层体系在实际应用环境下易引起涂层界面间破坏, 使涂层体系整体性能下降或失效^[1]。1976 年, Funke 将自分层概念引入涂层中, 把两种或更多不相容的树脂用混合溶剂溶解, 通过一次性施工涂覆于底材上, 当共同溶剂挥发和涂层固化, 不相容的两种树脂在湿膜内发生上下相分离, 产生自发分层, 最终形成一个上下功能不同, 但界面附着强度高的涂层体系, 既满足了施工工艺简单化的需要, 又能起到节约涂料、降低成本的目的; 更主要的是解决了一次涂装可以满足涂层各种不同需求的功能^[2-4]。国内外主要研究了树脂间溶解

度参数差异, 树脂表面张力差异, 溶剂种类挥发性等对涂层自分层的影响, 获得自分层形成过程机理^[5-10]。我国在此方面的研究也有所报道, 也取得了一定的研究成果^[11]。

本实验依据溶解度参数差异可形成自分层体系的热力学原理, 主要研究了不同溶解度参数的丙烯酸树脂与环氧清漆自分层情况以及测试了自分层清漆涂膜在改性环氧底漆上的附着性能, 为自分层涂层的开发提供理论和应用依据。

1 实验部分

1.1 原材料

表 1 列出了试验用原材料。

收稿日期: 2013-11-15

基金项目: 国防 973 项目(YK090901)

作者简介: 王胜龙, 1982 年生, 男, 工程师, 主要从事船舶涂料的相关研究工作。

表1 原料及级别
Table 1 Raw materials and levels

编号	名称	级别	编号	名称	级别
1	甲基丙烯酸甲酯	CP	7	乙酸丁酯	AR
2	苯乙烯	CP	8	甲基异丁基酮	AR
3	丙烯酸丁酯(BA)	CP	9	无水乙醇	AR
4	乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂	CP	10	十二硫醇	AR
5	二甲苯	CP	11	E20	ID
6	T31	ID	12	偶氮二异丁腈	AR

1.2 仪器设备

四口瓶(500 ml)、搅拌器、温度计、恒温油浴锅、氮气瓶、电子天枰、尼高立 SI10 傅立叶红外分析仪、日本日立 S-4800SEM、日本掘场 EMAX 能谱分析仪。

1.3 有机硅丙烯酸树脂的制备

合成: 称取定量的混合溶剂, 加入到四口瓶中, 装上搅拌回流装置, 通氮气保护; 按比例称取各单体、引发剂搅拌溶解均匀, 倒入恒压滴液漏斗中; 加热搅拌下连续性滴加混合单体至四口瓶中, 滴加用时为4~5 h, 滴完后保温2 h, 补加适量引发剂溶液, 再保温数小时; 反应完成后加入少量阻聚剂, 冷却出料。

纯化: 将合成的聚合物用无水乙醇重新提纯, 放置48 h, 取底层沉淀聚合物, 于105 °C中干燥至恒重, 备用。

1.4 自分层涂层制备

以甲基异丁基酮和二甲苯为混合溶剂, 分别溶解合成的丙烯酸树脂, E20 环氧树脂; 将环氧树脂和固化剂配制为50%的清漆, 搅匀放置20 min后, 加入等含量的丙烯酸树脂液, 搅拌均匀, 涂刷于马口铁片、载玻片和环氧底漆上, 于室温下自然固化干燥, 随溶剂挥发涂膜自发形成自分层结构。

1.5 性质表征

(1) 合成树脂¹H-NMR表征

将实验纯化处理干燥的聚合物以CDCl₃为溶剂, 用核磁500 MHz测定聚合物的核磁谱。

(2) 树脂溶解度参数测定

树脂溶解度参数是应用匹配溶解特性法测

定^[12] 取0.200 g 纯化树脂溶于2.0 mL的65种溶剂中; 将溶液密封置于50 °C恒温水浴中24 h, 并摇荡使溶解完全, 取出后于室温下放置12 h, 用目视的方法确定树脂溶剂程度, 将获得的溶解程度等级输入计算软件中, 得到实测的溶解度参数。

(3) 自分层涂层FTIR-ATR表征

将固化完全的清漆涂层用刀片取下, 用IS10中表面衰减全反射傅立叶红外测定涂层正反同一位置的表面红外。

(4) 自分层涂层电镜-能谱表征

在液氮中冷冻涂层, 快速淬断, 断面喷金, 用日本日立 S-4800 扫描电镜及日本掘场 EMAX 能谱仪扫描涂层断面和涂层中硅元素含量。

(5) 自分层涂层附着力性能测试

在固化24 h 通用环氧底漆上, 以刷涂的方式涂上自分层漆, 厚度在60~100 μm之间, 自然干燥, 7 d 后用旋转拉拔仪测试自分层涂层的附着力。

2 结果与讨论

2.1 有机硅丙烯酸树脂的核磁表征

测试结果如图1所示。

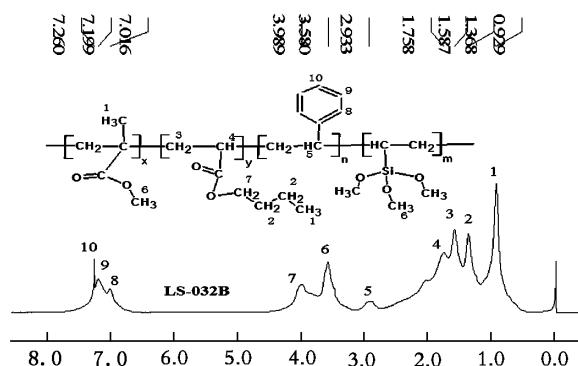


图1 有机硅丙烯酸样品¹H-NMR

Fig. 1 ¹H-NMR of the Silicone acrylate

在图1中 $\delta = (0.929 \sim 1.005) \times 10^{-6}$ 为侧链上甲基的位移, $\delta = (1.320 \sim 1.368) \times 10^{-6}$ 为结构中亚甲基的位移, $\delta = (1.758 \sim 1.579) \times 10^{-6}$ 为主链上亚甲基的位移, $\delta = (2.933 \sim 2.975) \times 10^{-6}$ 为苯环相连的次亚甲基的位移, $\delta = (3.580 \sim 3.635) \times 10^{-6}$ 为酯键上及硅烷偶联

剂上与氧相连甲基的位移 $\delta = (7.016 \sim 7.337) \times 10^{-6}$ 为苯环上氢原子的位移,从而可以判定得到了目标物质。

2.2 树脂溶解度参数测定

实验合成了三种不同溶解度参数的丙烯酸树脂,分别表示为 B1、B2、B3,表 2 为环氧 E20、固化剂 T31 及三种丙烯酸树脂溶解度参数实测值及与环氧树脂的溶解度差值 $\Delta\delta$ 。

表 2 树脂 Hansen 溶解度参数及与环氧 E20 的差值

Table 2 Hansen solubility parameters of resins and difference $\Delta\delta$ with epoxy E20

Resins	δ_d	δ_p	δ_h	δ	$\Delta\delta$
E20	18.1	11.4	9.0	23.2	-
T31	19.4	9.4	17.0	27.5	-
B1	19.4	8.5	17.4	27.4	-3.2
B2	18.1	6.6	11.1	22.2	1.0
B3	18.2	6.7	9.4	21.5	1.7

通过自分层实验结果表明,丙烯酸树脂 B3 与环氧树脂可形成自分层,而 B2 也出现自分层趋势,但结果不明显;由于 B1 与固化剂溶解度参数值相当,实验自分层结果也不明显,由此可见,当丙烯酸树脂与环氧树脂溶解度参数相差 $\Delta\delta \geq 1.7$ 时,在适当混合溶剂下涂层可实现自分层。

2.3 自分层涂层表征

2.3.1 涂层 FTIR-ATR 表征

实验测定了有机硅丙烯酸树脂 B3 与环氧涂层(50~70 μm)的 FTIR-ATR 的红外吸收光谱,结果如图 2 所示。

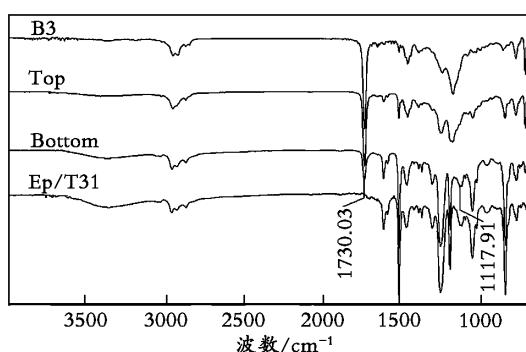


图 2 自分层涂层的 FTIR-ATR 图

Fig. 2 FTIR-ATR spectrum of the self-stratifying coating

图 2 中 1726 cm^{-1} 处为丙烯酸酯结构中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, 1114 cm^{-1} 为环氧树脂中醚键

的特征吸收峰。在同样检测条件下,自分层涂层上表面 $\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰面积要比下表面来的大,说明有机硅丙烯酸树脂大部分在表面富集;而环氧树脂中醚键则主要出现在自分层涂层下表面,也表示环氧树脂部分基本在下表面富集,说明丙烯酸树脂 B3 能与环氧固化剂树脂形成自分层涂层。

2.3.2 自分层电镜-能谱表征

实验用电镜和能谱联用对自分层涂层进行表征分析,能谱主要检测了涂层自下到上的 Si、C、O 等元素的含量变化,以下图 3 为电镜和能谱扫描结果。

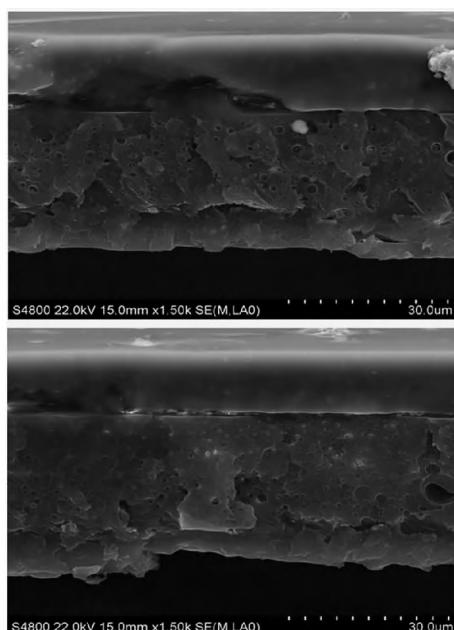


图 3 自分层涂层 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the self stratifying coating

由图 3 可知,涂层厚度在 50~70 μm 之间时,自分层涂层上下面出现明显不一致,上表面以热塑性有机硅丙烯酸树脂居多,下表面则富集大量环氧树脂,且上下层间有明显的分界面。

图 4 为涂层横截面自上而下取 5 个点,并测得的硅元素含量变化情况。从图可知,硅含量从面到底出现明显变化,特别在距离表面近的值明显偏高,说明有机硅丙烯酸树脂大部分富集于表面,底面也出现相应的硅含量,可能是由于未反应有机硅或小分子的有机硅丙烯酸树脂在环氧树脂中向底层迁移引起的。结合 FTIR-ATR 和电镜扫描结果,实验证实了 B3 有机硅丙烯酸树脂

与环氧体系可形成自分层涂层。

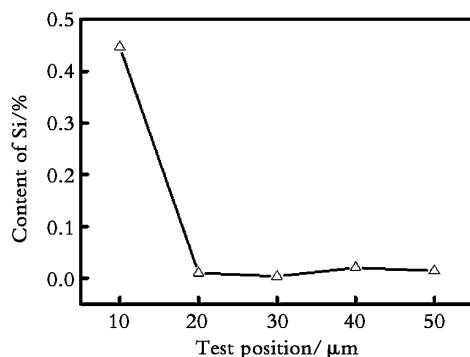


图4 不同扫描点 Si 含量

Fig. 4 Content of Si element in self-stratifying coating

2.3.3 涂层附着力性能测试

实验对比了自分层涂层与其它涂层在环氧E44-S、E44-M 和 E44 三种底涂层上的附着强度。底涂层固化 1d 后喷涂上自分层清漆、E20/T31 清漆和添加附着力促进剂 1051 的 E20/T31 清漆，涂层固化 7d 后采用旋转拉拔法测涂层配套体系的附着强度，测试结果见下表 3。

表3 自分层涂层附着强度

Table 3 Adhesion strength of self – stratifying coating

Primer	Coatings	Adhesion strength/MPa
E44-S	self stratification	2.2
E44-M	self stratification	2.5
E44	self stratification	2.2
E44-S	E20/T31	1.8
E44-M	E20/T31	2.0
E44	E20/T31	1.4
E44-S	E20/T31(1051)	2.2
E44-M	E20/T31(1051)	2.1
E44	E20/T31(1051)	2.2

从表 3 可知，用 E20/T31 清漆为涂层时，附着强度为 1.4 ~ 1.8 MPa 间，而以自分层清漆为涂层时，附着力可达 2.2 ~ 2.5 MPa 之间，与添加附着促进剂的 E20/T31 清漆涂层附着力相当或更好，由此可知自分层涂层对底漆也有很好的附着力，可能由于丙烯酸树脂的存在有利树脂体系在底漆上的润湿分散，并且自分层中环氧固化收缩性也由丙烯酸的存在而减小，有利降低涂层间界面因收缩引起的分离，从而提高了附着强度。

3 结论

(1) 当有机硅丙烯酸与环氧树脂间溶解度参数相差 1.7 以上时，体系在自然干燥下可以形成 70 μm 左右自分层涂层，其中溶解度参数较小的有机硅丙烯酸树脂分布在涂层表层，而环氧树脂则主要分布在底层。

(2) 将自分层涂层喷涂在环氧底漆上，通过旋转拉拔法测试，结果自分层清漆对环氧底漆附着强度在 2.0 MPa 以上。因此，对两种不同树脂体系涂层的过渡连接具有重要实际意义。

参考文献：

- [1] 秦总根,涂伟萍,夏正斌.涂料涂膜自分层的预测理论及其表征[J].合成树脂及颜料,2004,21(4):81—83.
Qin Z G ,Xu W P ,Xia Z B. Predictive theory and characterization of film coating self-stratification [J]. China Synthetic Resin and Plastics ,2004 , 21 (4) : 81—83.
- [2] Verkholtsev. V. V. Coatings based on polymer-polymer composites [J]. Progress in Organic Coatings. 1990 , 18: 43—77.
- [3] Funke W. Preparation and properties of paint films with special morphological structure [J]. Journal of the Oil and Colour Chemists' Association , 1976 , 59 (11) : 389—403.
- [4] Hansen C M. Polymer additives and solubility parameters [J]. Progress in Organic Coatings , 2004 , 51 (2) : 109—118.
- [5] Benjamin S ,Carr C ,Walbridge D J. Self-stratifying coatings for metallic substrates [J]. Progress in Organic Coatings. 1996 , 28: 197—207.
- [6] Helena K ,Ewa L ,El zbieta KT. Study of self-stratifying compositions [J]. J Coat Technol Res ,2009 , 6 (3) : 345—352.
- [7] A. M. Joly. Statistical treatment of data from the european community research on self-stratification [J]. Progress in Organic Coatings ,1996 , 28: 209—222.
- [8] Ewa L ,Helena K ,El zbieta K -Ta. Changes of solubility parameters during evaporation of solvents as a factor influencing the self-stratification of epoxy/acrylic systems [J]. Progress in Organic Coatings. 2009 , 66: 228—234.
- [9] Lecocq N ,Vandewalle N. Stripe patterns in self-stratification experiments [J]. Scaling in Nature and Socie-

- ty 2003 ,11: 259—269.
- [10] Anthony M H , Simon J M , Richard L T. Surface segregation and self-stratification in blends of spin-cast polyfluorene derivatives [J]. Journal of Physics: Condensed Matter. 2005 ,17: 1319—1328.
- [11] 孙培勤 常静 孙绍晖. 环氧树脂与丙烯酸树脂的处分层行为研究[J]. 涂料工业 2008 ,38(2):13—16.
Sun P ,Chang J ,Sun S H ,*et al*. Study on self-stratifying behavior between epoxy resin and acrylic resin
- [J]. Paint & Coatings Industry ,2008 ,38 (2): 13—16.
- [12] 常静. 环氧/丙烯酸树脂相容性及自分层行为研究[D]. 郑州大学 2006.
Chang J. Studies on the compatibility and self-stratifying behavior between epoxy resin and polyacrylate [D]. Zhengzhou University 2006.

(编辑:段玉琴)